

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 735 658

②1 N° d'enregistrement national :

95 07398

⑤1 Int Cl⁶ : A 23 P 1/04, A 23 L 1/03, 1/221, 1/222, B 01 J 13/02,
B 01 F 17/56, 17/14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.06.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 27.12.96 Bulletin 96/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CAPSULIS SOCIETE ANONYME —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : ROUX DIDIER, DEGERT CORINNE et
LAVERSANNE RENE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 ENCAPSULATION DE COMPOSES A USAGE ALIMENTAIRE PAR DES TENSIOACTIFS.

⑤7 L'invention concerne des compositions à usage ali-
mentaire, contenant au moins un produit ou additif à usage
alimentaire encapsulé dans des microcapsules constituées
d'un arrangement multilamellaire de bicouches concentri-
ques constituées d'au moins un tensioactif et séparées par
un milieu constitué d'un liquide polaire, généralement
d'eau, dit solvant interstitiel, ledit produit ou additif à usage
alimentaire se trouvant inclus dans les membranes desdi-
tes microcapsules et/ou dans le solvant interstitiel desdites
microcapsules.

Elle concerne également le procédé pour préparer les
microcapsules, de préférence à partir d'un mélange de
deux tensioactifs de balances hydrophilelipophile (HLB) dif-
férentes.

FR 2 735 658 - A1



L'invention concerne l'encapsulation par des tensioactifs de composés à usage alimentaire.

5 Elle concerne plus précisément des compositions à usage alimentaire renfermant les produits ainsi encapsulés et leur procédé de fabrication.

On sait qu'il existe une nécessité importante dans le domaine alimentaire de protéger un certain nombre de molécules fragiles ou volatiles.

10 Une des techniques permettant d'atteindre un tel but est la microencapsulation de molécules actives. Cette encapsulation a pour objectif de diminuer l'évaporation et le transfert vers l'environnement de cette matière active, soit au cours du stockage, soit au cours de l'élaboration des produits alimentaires ou encore au cours de leur consommation.

15 Elle peut également permettre de rendre le matériau plus facile d'utilisation en le diluant et en favorisant sa répartition homogène au sein du support.

La liste des matériaux sensibles est longue. Parmi les plus utilisés, on citera notamment les acides, par exemple l'acide ascorbique ou lactique, les pigments en particulier pour les viandes, les lipides, les vitamines, les arômes et les huiles essentielles, les enzymes.

20 Les technologies, actuellement mises en oeuvre afin d'atteindre cet objectif, reposent principalement sur l'emploi de polymères. Ce sont des techniques soit de coacervation, soit d'extrusion ou d'enrobage par lit fluidisé.

25 Indépendamment de l'effet dispersant, les molécules tensioactives permettent, dans certains cas, de protéger et de vectoriser puis de relarguer de façon contrôlée des molécules actives, ceci, en utilisant des microcapsules formées par une association supramoléculaire des molécules tensioactives. L'exemple le plus courant est celui des liposomes utilisés en cosmétique et dans le domaine biomédical. Ces liposomes correspondent à un arrangement en vésicules, uni-
30 lamellaires ou multilamellaires, de tailles comprises entre quelques centaines d'Angströms et plusieurs microns. Ces vésicules sont, dans le cas des liposomes, obtenus à partir de molécules phospholipidiques (extraites par exemple du soja ou de l'oeuf). Ces liposomes sont capables d'encapsuler des molécules actives lipophiles ou même hydrophiles et ainsi de réaliser les fonctions de vectorisation et
35 de relargage visées.

Les méthodes classiques de préparation de liposomes nécessitent, le plus souvent, la présence d'un cosolvant organique ou d'alcools, produits fortement déconseillés pour les applications dans le domaine alimentaire.

5 Toutefois, dans le domaine de l'industrie alimentaire, des essais effectués avec des lécithines, en particulier sous forme de liposomes, ont montré les limitations technologiques de cette technique. En effet, l'utilisation des liposomes dans l'industrie alimentaire est limitée par le procédé de fabrication qui présente un certain nombre de problèmes techniques. Plus précisément, l'utilisation des liposomes dans l'industrie alimentaire présente l'inconvénient de conduire à un
10 rendement d'encapsulation faible et, ceci malgré une technologie relativement lourde et donc chère à mettre en oeuvre.

Le brevet français FR 2 689 418 décrit un procédé qui permet, grâce au recours à une étape de cisaillement d'une phase cristal-liquide lamellaire, de préparer des microcapsules de taille contrôlée, non seulement à partir de
15 tensioactifs lipidiques susceptibles de former des liposomes mais aussi à partir des différents tensioactifs anioniques ou non ioniques et propose l'encapsulation de substances notamment biologiques dans ces capsules.

La demanderesse a maintenant découvert un nouveau procédé consistant à incorporer la quasi-totalité d'un produit ou d'un additif à usage
20 alimentaire que l'on souhaite protéger ou dont on veut contrôler le relargage à partir de la composition alimentaire visée à l'intérieur de vésicules multilamellaires que l'on désignera dans le présent mémoire également par microcapsules. Ces microcapsules, de forme sensiblement sphérique, sont constituées de lamelles concentriques leur conférant une structure de type "oignon".

25 Le produit ou la composition alimentaire se trouve ainsi inclus au sein même de la microcapsule, généralement dans ses membranes, le cas échéant s'il est purement hydrophile, dans l'eau interstitielle incluse à l'intérieur de la microcapsule. Mais il fait toujours partie intégrante de la microcapsule.

Une telle encapsulation permet d'assurer les fonctions de dispersabilité
30 en milieu aqueux, par exemple la bouche, de vectorisation et de relargage contrôlés du produit encapsulé.

Même si, d'une façon générale, on utilise des milieux eau/tensioactifs pour réaliser les microcapsules de l'invention, il n'est nullement exclu de remplacer l'eau par un solvant polaire, par exemple le glycérol.

Selon un premier avantage, le procédé de l'invention permet d'utiliser, pour réaliser l'encapsulation, une variété de tensioactifs parfaitement compatibles avec les usages alimentaires.

5 Selon un autre avantage, la technologie proposée selon l'invention permet la préparation de vésicules ayant un très fort rendement d'encapsulation, notamment un rendement supérieur à 90 % et généralement très proche de 100 %. D'un emploi facile, cette technologie permet également la préparation de grandes quantités de produits encapsulés. De plus, elle n'utilise pas le passage par un cosolvant organique, ce qui permet d'envisager l'utilisation industrielle des
10 vésicules multilamellaires pour microencapsuler des molécules ou des compositions à usage alimentaire.

Un autre avantage vient du fait que l'utilisation des tensioactifs confère une bonne dispersabilité à la formulation qui peut être utilisée sous forme liquide, en dispersion aqueuse. Cet aspect est particulièrement avantageux lorsque l'on a
15 affaire à des molécules hydrophobes ou non solubles dans l'eau qui peuvent être dispersées grâce à l'invention sans avoir recours à un solvant organique.

Par ailleurs, les techniques classiques de microencapsulation, en particulier des arômes, consistent à entourer un produit lipophile par une coquille polymérisée. Ceci conduit à des arômes encapsulés qui se libèrent d'un seul coup
20 au moment de la rupture de la coque. De même, les techniques de microencapsulation moléculaire, par exemple par la cyclodextrine, conduisent à un complexe permanent et à un véritable équilibre chimique entre la forme complexée et la forme libre. Au contraire, la technologie de microencapsulation par tensioactifs selon l'invention permet un relargage sensiblement différent. En effet,
25 on peut considérer que le produit actif, par exemple l'arôme, fuit constamment mais que la disponibilité du produit actif est considérablement ralentie par rapport au même produit libre.

Par ailleurs, du fait de leur petite taille, de l'ordre du micron, ces capsules ne sont pas généralement détruites lors du processus de mastication, ce
30 qui permet une rémanence particulièrement prononcée de la sensation liée au goût du produit pendant toute la période de sa mastication.

De plus, cette technologie permet dans certains cas d'augmenter la disponibilité d'un arôme lipophile. En effet, si un arôme lipophile est mélangé dans un milieu, lui-même, lipophile, sa disponibilité dans la bouche (milieu aqueux)
35 peut être très limitée. L'arôme est dans ce cas piégé dans son milieu et ne se libère pas. C'est le cas, par exemple, des arômes dispersés dans un produit laitier ou dans

des parties grasses d'une viande ou encore dans la matrice polymère d'un chewing-gum.

5 Ainsi la présente invention fournit un procédé permettant de protéger, avant leur introduction dans les compositions à usage alimentaire, des produits ou additifs à usage alimentaire fragiles et/ou dont on souhaite contrôler le relargage, en particulier pendant leur consommation. Ce procédé consiste à encapsuler ces produits ou additifs à usage alimentaire à l'intérieur de vésicules multilamellaires constitués de tensioactifs.

10 Plus précisément, l'invention concerne, selon un premier aspect, des compositions à usage alimentaire dans lesquelles un produit ou un additif à usage alimentaire se trouve microencapsulé.

Elle concerne également, selon un deuxième aspect, un procédé permettant de préparer ces compositions contenant le produit ou l'additif à usage alimentaire encapsulé.

15 Elle concerne également, selon un troisième aspect, des aliments incorporant le produit ou l'additif à usage alimentaire encapsulé.

Elle concerne également accessoirement, et ceci dans la mesure où certains des tensioactifs sont utilisés pour la première fois pour former des microcapsules, l'utilisation de ces tensioactifs particuliers pour encapsuler des produits et ceci, indépendamment de la nature du produit encapsulé.

20 Ainsi selon une caractéristique essentielle du premier aspect de l'invention, elle concerne une composition à usage alimentaire caractérisée en ce qu'elle contient au moins un produit ou additif à usage alimentaire encapsulé dans des microcapsules constituées d'un arrangement multilamellaire de bicouches concentriques constituées d'au moins un tensioactif et séparées par un milieu constitué d'un liquide polaire dit solvant interstitiel, ledit produit ou additif à usage alimentaire se trouvant inclus dans les membranes desdites microcapsules et/ou dans le solvant interstitiel desdites microcapsules.

25 Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, le liquide polaire est constitué par de l'eau et le produit ou additif alimentaire est inclus dans les membranes desdites microcapsules lorsqu'il est hydrophobe et/ou dans le solvant interstitiel lorsqu'il est hydrophile.

30 Les microcapsules contenues dans les compositions ci-dessus ont avantageusement des dimensions comprises entre 0,1 et 50 μm , de préférence entre 0,2 et 10 μm .

Ces microcapsules peuvent être observées avec un microscope optique. Elles ont avantageusement une taille de préférence de l'ordre du micron. Du fait de cette faible taille, les microcapsules sont soumises à l'agitation brownienne et ne subissent pas ou très peu de décantation ou de crémage en solution aqueuse, ce qui est un avantage tout particulier de l'invention.

Comme on l'a vu précédemment, les microcapsules de l'invention ont une structure multilamellaire, c'est-à-dire une structure en oignon constituée d'une succession de couches concentriques de tensioactifs.

On choisit, de préférence, pour la préparation des microcapsules utiles selon l'invention des tensioactifs compatibles avec un usage dans le domaine de l'alimentation.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention qui sera décrite plus loin, on choisit avantageusement d'utiliser, pour former les membranes des microcapsules, deux types de tensioactifs. Plus précisément, lorsqu'on choisit un mélange de deux tensioactifs, on choisit de préférence un mélange comprenant un premier agent tensioactif dit agent lipophile présentant une balance hydrophile-lipophile (HLB) comprise entre 3 et 7 et un deuxième agent tensioactif dit agent hydrophile présentant une HLB comprise entre 8 et 15.

Dans ce cas, on choisira de préférence au moins un tensioactif présentant une concentration micellaire critique (CMC) inférieure à 10^{-5} mole/l de préférence inférieure à 10^{-6} mole/l.

La proportion de tensioactif lipophile dans la membrane est, exprimée en pourcentage en poids, comprise entre 0 % et 100 %, de préférence entre 20 % et 100 %, le complément étant constitué du tensioactif hydrophile.

Selon une variante particulièrement avantageuse, l'agent tensioactif lipophile est choisi dans le groupe constitué des lécithines, des mono-, di-, triglycérides, de leurs esters, et des sucroglycérides :

- Lécithines de soja ou de jaune d'oeuf,
- Mono- di- et tri-glycérides d'acides gras, en particulier, palmitiques, stéariques, oléiques linoléiques linoléniques et arachidonique, et mélanges de ces acides,
- Esters, en particulier acétiques lactiques ou citriques de mono-et diglycérides de ces mêmes acides gras,
- Esters mono- et di- acétyltartriques de mono- et diglycérides de ces mêmes acides gras,
- Esters polyglycériques de ces mêmes acides gras,

- Esters mixtes acétique et tartrique de mono- et diglycérides de ces mêmes acides gras,
- Sucroglycérides d'acides gras.

5 Comme tensioactif hydrophile, on choisira tout tensioactif hydrophile tel que défini précédemment.

 La famille des tensioactifs de type sucroester sera particulièrement préférée.

10 On utilisera également avantageusement les tensioactifs de la famille des stéaroyl lactilates.

 On choisira de préférence des sucro-monesters d'acides gras issus de matières grasses végétales ou des stéaroyl lactilates de sodium ou de calcium.

15 Les produits ou additifs à usage alimentaire que l'on encapsule selon la présente invention sont tous les produits connus comme additifs à usage alimentaire, connus pour leur fragilité. Il peut s'agir aussi bien de produits à caractère hydrophile qu'hydrophobe.

20 A titre d'exemples de produits que l'on encapsulera selon la présente invention, on peut citer en particulier des produits de type acide à usage alimentaire, notamment l'acide ascorbique ou l'acide lactique, les pigments, en particulier les pigments pour viande, les lipides, les vitamines, les arômes alimentaires, les huiles essentielles, des enzymes.

25 Lorsque l'actif a un caractère hydrophile, sa concentration dans la capsule, exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids total de la capsule incluant les poids du liquide polaire, du (des) tensioactif(s) et du produit actif encapsulé, est généralement comprise entre 5 et 30 %, de préférence entre 10 et 20 %. Lorsque le produit actif est hydrophobe, sa concentration dans la capsule est généralement comprise entre 5 et 30 %, de préférence entre 5 et 20 %.

30 Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne également un procédé de préparation des compositions décrites précédemment. Ce procédé consiste à préparer une phase lamellaire cristal-liquide contenant au moins un agent tensioactif, un solvant polaire, avantageusement constitué par de l'eau, et le produit ou additif à usage alimentaire et à provoquer le réarrangement de ladite phase cristal-liquide sous forme de vésicules multilamellaires.

35 Plus précisément, la technique de préparation consiste, dans une première étape, à préparer une phase lamellaire cristal-liquide contenant un

mélange du tensioactif ou des tensioactifs, du solvant polaire, de l'eau de préférence, et du produit ou mélange actif que l'on cherche à protéger.

Pour optimiser le rendement d'encapsulation, on choisira des conditions telles que la phase cristal-liquide soit homogène, c'est-à-dire mono-phasique, de façon à ce que l'ensemble du solvant polaire (eau en général), du produit ou mélange actif soit solubilisé dans cette phase lamellaire.

Les conditions optimales à utiliser pourront être en général déterminées par examen d'une série de compositions contenant des quantités variables de solvant et de produit actif. Cet examen sera fait soit par observation macroscopique en observant la séparation de phase, soit par observation microscopique en utilisant un microscope optique, de préférence un microscope polarisant.

Toutefois, la formation d'une phase cristal-liquide n'est pas une condition suffisante pour obtenir, par la suite, une suspension aisément dispersable de vésicules multilamellaires. Il faut, de plus, obtenir une organisation de cette phase lamellaire sous la forme d'un empilement compact de ces vésicules. Ce réarrangement pourra être obtenu en appliquant un cisaillement homogène, comme décrit dans le brevet français FR 2 689 418. Ce réarrangement pourra être également obtenu en jouant sur la formulation particulière du mélange, en particulier en choisissant un mélange de tensioactifs tels que la texture recherchée, sous forme de vésicules multilamellaires, se forme spontanément ou à défaut lors d'une simple sollicitation mécanique, par exemple lors du mélange des produits qui provoque une telle sollicitation mécanique.

C'est pourquoi, on choisira un mélange de tensioactifs et des concentrations respectives de chacun des tensioactifs contenus dans ce mélange de façon à obtenir la texture désirée.

Plus précisément, on utilisera un mélange de tensioactifs constitué généralement de deux types de tensioactifs, l'un étant plutôt soluble dans l'eau et présentant donc une HLB élevée et l'autre étant plutôt soluble dans l'huile et présentant donc une HLB relativement basse. Par ailleurs, il sera particulièrement avantageux que l'un au moins des tensioactifs ait une CMC relativement basse, de préférence inférieure à 10^{-5} mole/litre, de préférence encore inférieure à 10^{-6} mole/l.

La proportion en poids des tensioactifs dans le mélange final se situe généralement entre 5 et 90 %, de préférence entre 30 et 70 %.

Plus précisément, pour obtenir les microcapsules recherchées, on utilisera des mélanges de départ présentant les propriétés suivantes :

1) Le mélange doit former une phase lamellaire cristal-liquide homogène pour des proportions d'eau, en poids, allant de 10 à 98 %, plus
5 généralement de 20 à 60 %.

2) Cette phase lamellaire homogène doit présenter une texture spécifique, c'est-à-dire un arrangement spatial des lamelles qui, soit spontanément, soit sous simple mélange, soit encore sous l'action d'un cisaillement spécifique tel que décrit dans le brevet français FR 2 689 418, corresponde à une
10 structure en "oignon". Cette structure peut être reconnue aisément par l'homme de métier en utilisant un microscope polarisant.

Pour obtenir les deux conditions ci-dessus, on utilisera avantageusement, comme on l'a expliqué précédemment, deux tensioactifs ayant des équilibres hydrophiles/lipophiles sensiblement différents, afin de pouvoir ainsi régler à loisir
15 les propriétés d'organisation (texture) de la phase lamellaire.

On choisira de préférence de mélanger un tensioactif plutôt lipophile présentant une HLB basse comprise entre 3 et 7 et un tensioactif hydrophile présentant une HLB élevée comprise entre 8 et 15. L'homme du métier pourra aisément, en faisant varier les proportions des deux types de tensioactifs, obtenir
20 une phase lamellaire homogène ayant des propriétés de texture recherchées.

Les deux types de tensioactifs seront choisis parmi les tensioactifs compatibles avec un usage alimentaire.

Ainsi, on choisira avantageusement le tensioactif de type lipophile dans la famille comprenant les lécithines, les mono-, di- et triglycérides ou leurs
25 dérivés, en particulier leurs dérivés de type ester et les sucroglycérides.

Le tensioactif de type hydrophile sera, de façon particulièrement avantageuse, choisi dans la famille des sucroesters ou des stéaroyl lactilates.

Dans certains cas particuliers, on peut obtenir ces capsules à partir d'un seul tensioactif. C'est le cas du produit commercialisé, par la société Rhône-Poulenc sous le nom de celynol PPH, qui est un sucroglycéride hydrogéné ou du Dimodan PM commercialisé par la société Danisco/Grinsted, qui est un mélange
30 de mono et de diglycérides.

En appliquant le procédé de préparation précédemment décrit, on aboutit à deux types de capsules selon le degré d'organisation des molécules tensioactives dans la membrane constituant les compartiments des vésicules
35 multilamellaires :

– les vésicules de type "fluide" correspondent à des membranes où les molécules de tensioactifs sont libres de se mouvoir et ne sont pas organisées sous forme d'un réseau cristallin bidimensionnel. Elles ont, en général, une forme sphérique.

- 5 – les vésicules de type "solide" correspondent, au contraire à une organisation des molécules de tensioactif sous la forme d'un réseau cristallin bidimensionnel. La forme de ces vésicules est anisotrope et se présente le plus souvent sous la forme de petits cristaux facettés. Dans tous les cas, la taille des vésicules est comprise en 0.1 et 50 μm . L'aspect facetté de ces vésicules n'est pas
10 contradictoire avec leur structure multilamellaire de type oignon.

Selon une variante de l'invention, on peut enrober les microcapsules décrites précédemment d'un polymère réticulé, ce qui permet d'améliorer les qualités des capsules formées. On peut par exemple en utilisant une capsule anionique, par exemple à base de lécithine, favoriser la fixation d'un polymère
15 cationique, par exemple la gélatine, préférentiellement de bas poids moléculaire, à la surface des capsules. On peut aussi, en co-encapsulant un polymère chargé négativement, par exemple l'alginate de sodium, obtenir une fixation en surface d'un polymère chargé positivement, de la gélatine par exemple, et la formation d'un réticulat en surface. L'inverse, polymère chargé positivement à l'intérieur et
20 chargé négativement à l'extérieur, est également possible.

On peut également encapsuler par la méthode précédemment décrite un agent réticulant d'un polymère qui s'adsorbe sur les capsules. On peut réaliser cette opération en incorporant un sel de calcium agissant comme agent réticulant dans l'eau permettant de former les capsules. En diluant ces capsules dans une
25 solution d'alginate, on peut ainsi former des capsules multilamellaires recouvertes du polymère (alginate) réticulé par le calcium. Ceci permet de limiter la fuite d'un produit hydrophile et de stabiliser les microcapsules.

Une autre méthode consiste à co-encapsuler par la méthode précédemment décrite un polymère capable d'être réticulé par un agent chimique,
30 par exemple un alginate. La dispersion des capsules dans une solution de l'agent réticulant (par exemple dans le cas de l'alginate, une solution de sel de calcium) conduit, par la diffusion du réticulant à l'intérieur des capsules à la réticulation du polymère encapsulé. On obtient ainsi des capsules solidifiées par l'incorporation d'un polymère réticulé, ce qui diminue considérablement la fuite du principe actif.

35 D'autres polymères naturels peuvent être utilisés à cette fin. On peut citer la gomme guar, dont l'agent de réticulation est le borax, la pectine, réticulée

par les ions Ca^{++} , ou les carragénanes, réticulés suivant leur type par les ions potassium ou les ions calcium.

5 Selon un dernier objet, et cela dans la mesure où l'utilisation des tensioactifs de la famille des sucroesters et des sucroglycérides se trouve décrite pour la première fois dans le présent mémoire pour réaliser des microcapsules constituées d'un arrangement multilamellaires de bicouches concentriques, l'invention concerne aussi l'utilisation de ces tensioactifs particuliers pour réaliser de telles microcapsules et celà, indépendamment de la nature de l'actif encapsulé et de l'utilisation visée.

10 Ainsi, de telles compositions contenant des microcapsules à base de sucroglycérides et de sucroesters pourront tout particulièrement être utilisées dans le domaine de la cosmétologie. En effet, les tensioactifs cités ci-dessus ont l'avantage d'être particulièrement peu irritants, et de donner une texture très douce aux produits dans lesquels ils sont utilisés. Utilisés dans les microcapsules, ils
15 donnent accès à des vecteurs d'actifs performants et particulièrement bien tolérés, utilisables aussi bien en dermocosmétique qu'en diététique.

Les microcapsules, à base de sucroesters et/ou de sucroglycérides, présenteront, mis à part la nature de l'actif qu'elles contiennent qui, bien entendu, dépend du domaine d'application visé, toutes les caractéristiques structurales des
20 microcapsules précédemment décrites pour leur application dans le domaine alimentaire.

EXEMPLES

25 Exemple 1 : Préparation de microcapsules lécithine/sucroesters

On mélange 10 g de sucroester P1570 ou P1670 de chez Ryoto à 50 g d'eau dans un erlenmeyer à 60°C. On attend la dissolution complète puis on ajoute 40 g de lécithine de la marque Mactan P97 de chez Norte que l'on mélange à chaud. On laisse la température revenir à l'ambiante. On obtient une pâte
30 homogène qui peut être facilement dispersée soit dans l'eau par simple agitation, soit dans un milieu hydrophobe tel que de l'huile. On peut observer sous microscope la présence de particules sphériques qui correspondent aux vésicules multilamellaires. La dispersion dans l'eau reste stable et homogène dans le temps. Au contraire, la dispersion dans l'huile se déstabilise par floculation des vésicules
35 qui sédimentent mais peuvent être simplement redispersées par sollicitation mécanique.

Exemple 2 : Préparation de microcapsules sucroesters/monoglycérides

On introduit dans un erlenmeyer 10 g d'atmos 300 de chez Witco et 40 g de sucroester P1570 ou P1670 de chez Ryoto et 50 g d'eau. On mélange à chaud (60°C), puis on laisse refroidir sous agitation à température ambiante. On obtient une pâte homogène qui peut être facilement dispersée dans de l'eau par simple agitation. On peut observer sous microscope la présence de particules sphériques qui correspondent aux vésicules multilamellaires.

Exemple 3 : Encapsulation de colorants alimentaires

On mélange dans un erlenmeyer à 60°C 10 g de sucroester P1570 ou P1670 de chez Ryoto à 50 g d'eau dans laquelle on a préalablement dispersé 1 g de colorant alimentaire (E124). On attend l'incorporation complète, puis on ajoute 40 g de lécithine que l'on mélange à chaud. On laisse la température revenir à l'ambiante. On obtient une pâte homogène colorée qui peut être facilement dispersée dans l'eau par simple agitation. On peut observer sous microscope la présence de particules sphériques qui correspondent aux vésicules multilamellaires. On peut par centrifugation séparer une partie des capsules. On vérifie ainsi en récupérant des capsules fortement colorées que le colorant, bien qu'hydrophile, reste piégé dans les capsules.

Exemple 4 : Encapsulation d'arôme de menthe

On introduit dans un erlenmeyer 10 g d'atmos 300 de chez Witco, 90 g de sucroester P1570 ou P1670 de chez Ryoto, 40 g d'arôme de menthe et 60 g d'eau. On mélange à chaud (60°C) puis on laisse refroidir sous agitation à température ambiante. On obtient une pâte homogène qui peut être facilement dispersée dans de l'eau par simple agitation. On peut utiliser cette pâte directement dans des préparations. Il est possible d'observer un effet de rémanence de l'arôme par exemple en laissant s'évaporer une solution aqueuse de cet arôme et en comparant l'arôme encapsulé à une solution d'arôme non encapsulé.

Exemple 5 : Encapsulation d'arôme de fruits

On mélange dans un erlenmeyer à 60°C 10 g de sucroester P1570 ou P1670 de chez Ryoto à 30 g d'eau. On attend la dissolution complète, puis on ajoute 40 g de lécithine et 20 g d'arôme de fruits que l'on mélange à 40° C. On laisse la température revenir à l'ambiante. On obtient une pâte homogène colorée qui peut être facilement dispersée dans l'eau par simple agitation. On peut observer sous microscope la présence de particules sphériques qui correspondent aux vésicules multilamellaires.

Exemple 6 : Capsules d'arôme de fruit/sucroglycérides hydrogénés

On met dans un bécher 50 g de celynol PPH (de chez Rhône Poulenc), 38 g d'eau et 12 g d'arôme de fruits. On chauffe en mélangeant à 60° C et on agite pendant 20 mn. Puis on refroidit. On obtient une pâte de capsules concentrées contenant l'arôme. Ces capsules sont dispersables dans l'eau par une agitation forte.

Exemple 7 : Capsules d'arôme de fruit/sucroglycéride/sucroester

On met dans un bécher 25 g de celynol LMO (Rhône Poulenc), 25 g de P1670 (de chez Ryoto), 38 g d'eau. On chauffe en mélangeant à 60° C et on agite pendant 20 mn. On refroidit. Lorsque la température atteint 40° C, on peut ajouter 12 g d'arôme. On agite 30 mn, puis on refroidit. On obtient une pâte de capsules concentrées contenant l'arôme. Ces capsules sont dispersables dans l'eau par une agitation forte.

Exemple 8 : Capsules de stéaroyl-2-lactilate de sodium/sucroglycérides contenant un arôme de fruit

On met dans un bécher 30 g d'Emulsilac S (Witco), 20 g de Celynol PPH (de chez Rhône Poulenc), 38 g d'eau et 12 g d'arôme de fruits. On chauffe en mélangeant à 60° C et on agite pendant 20 mn. Puis on refroidit. On obtient une pâte de capsules concentrées contenant l'arôme. Ces capsules sont dispersables dans l'eau par une agitation forte.

Exemple 9 : Microcapsules formées à partir d'un solvant non aqueux

On met dans un bécher 40 g de lecithine, 10 g de sucroester (P1670 de chez Ryoto), 50 g de glycérol. On chauffe à 60° C en agitant pendant 30 mn. On refroidit. On obtient une pâte de capsules sans eau.

Exemple 10 : Microcapsules polymérisées

Une solution à 0,5 % d'alginate est préparée en dispersant le polymère en poudre sous forte agitation dans l'eau, puis en laissant sous agitation pendant 1 heure. A 50 g de cette solution à température ambiante est additionnée sous agitation mécanique 1 g de colorant alimentaire puis 50 g de lécithine commercialisée par Norte sous la marque Mactan P97. Une agitation lente est maintenue pendant 24 h. On obtient une pâte homogène colorée que l'on disperse dans une solution aqueuse de CaCl_2 à 0,2 %, sous agitation magnétique, à température ambiante. on peut alors observer au microscope la dispersion de capsules contenant le polymère réticulé. Elles peuvent être séparées à nouveau du milieu par centrifugation et montrent une grande rigidité.

Exemple 11 : Microcapsules d'esters de sorbitan

Les tensioactifs utilisés dans cet exemple ne sont considérés comme alimentaires que dans certains pays. Ils ne sont pas agréés comme additifs alimentaires en France.

- 5 Dans un bécher, on introduit 25 g de stéarate de sorbitan polyéthoxylé, (tween 60 de ICI) et 25 g de stéarate de sorbitan (span 60 de ICI) que l'on chauffe sous agitation jusqu'à 60° C. Lorsque les tensioactifs sont fondus, on introduit en maintenant l'agitation 10 g d'arôme alimentaire (par exemple arôme de fraise) puis lentement 40 g d'eau. Le chauffage est arrêté et le mélange est refroidi lentement
- 10 sous agitation. On obtient directement une pâte composée des microcapsules pures contenant l'arôme.

Exemple 12 : Microcapsules d'ester de diglycérol

- 60 g d'oléate de diglycérol commercialisé par Danisco/Grinsted, sous la marque TS-T 154, sont mélangés dans un bécher à 40 g d'eau contenant 1 g de
- 15 colorant alimentaire, sous agitation mécanique à température ambiante pendant 2 heures. On obtient une pâte homogène colorée, qui se disperse facilement par agitation à température ambiante dans l'eau.

Exemple 13 : Microcapsules contenant un aromate utilisé en charcuterie

- On prépare des microcapsules similaires à celles de l'exemple 1, à
- 20 partir de 15 g de sucroester P1670, de 35 g de lécithine Mactan P97, de 45 g d'eau et de 5 g d'arôme artificiel de saucisson obtenu à partir de 1-octen-3-ol. La pâte obtenue est dispersée dans l'eau pour faire des dispersions contenant 1 %, 0,1 % et 0,01 % d'arôme. Ces dispersions sont utilisées à raison de 10 g de dispersion par kg de viande pour la fabrication de saucissons. Une analyse sensorielle montre que les
- 25 saucissons fabriqués en incorporant la dispersion à 0,1 % d'arôme ont un goût développé de salaison, alors qu'un témoin sans arôme n'a pas encore développé ce goût.

REVENDICATIONS

1. Composition à usage alimentaire, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un produit ou additif à usage alimentaire encapsulé dans des microcapsules constituées d'un arrangement multilamellaire de bicouches concentriques constituées d'au moins un tensioactif et séparées par un milieu constitué d'un liquide polaire dit solvant interstitiel, ledit produit ou additif à usage alimentaire se trouvant inclus dans les membranes desdites microcapsules et/ou dans le solvant interstitiel desdites microcapsules.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liquide polaire est de l'eau et en ce que le produit ou additif alimentaire est inclus dans les membranes desdites microcapsules lorsqu'il est hydrophobe, et/ou dans l'eau interstitielle lorsqu'il est hydrophile.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que lesdites microcapsules ont des dimensions comprises entre 0,1 et 50 μm , de préférence entre 0,2 et 10 μm .
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les membranes desdites microcapsules sont constituées d'un mélange de deux tensioactifs comprenant un premier agent tensioactif dit agent lipophile présentant une balance hydrophile-lipophile (HLB) comprise entre 3 et 7 et d'un deuxième agent tensioactif dit agent hydrophile présentant une HLB comprise entre 8 et 15.
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'un au moins des agents tensioactifs a une concentration micellaire critique (CMC) inférieure à 10^{-5} mole/l, de préférence inférieure à 10^{-6} mole/l.
6. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que l'agent tensioactif dit agent lipophile est présent en proportions, exprimées en pourcentages en poids par rapport à l'ensemble des deux tensioactifs, comprises entre 0 et 100 %, de préférence de 20 à 100 %.
7. Composition selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que l'agent tensioactif lipophile est choisi dans le groupe constitué des lécithines, des mono-, di-, ou triglycérides, de leurs esters et des sucroglycérides.
8. Composition selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que le tensioactif hydrophile est un sucroester ou un stéaroyl lactilate.
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit produit ou additif à usage alimentaire est choisi dans le groupe constitué des acides à usage alimentaire notamment de l'acide ascorbique ou lactique, des

pigments, des lipides, des vitamines, des arômes alimentaires, des huiles essentielles, des enzymes.

5 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que lesdites microcapsules comprennent, en outre, une couche externe constituée d'un polymère réticulé.

10 11. Procédé de préparation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer une phase lamellaire cristal-liquide contenant au moins un agent tensioactif, un solvant polaire constitué avantageusement par de l'eau, et le produit ou additif à usage alimentaire et à provoquer le réarrangement de ladite phase cristal-liquide sous forme de vésicules multilamellaires.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite phase lamellaire cristal-liquide comprend de 10 à 90 % en poids d'eau, de préférence de 20 à 60 %.

15 13. Utilisation d'au moins un tensioactif de la famille des sucroglycérides ou des sucroesters pour réaliser des microcapsules constituées d'un arrangement multilamellaire de bicouches concentriques.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 516155
FR 9507398

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO-A-93 19735 (CNRS) * revendications *	1-13
D	& FR-A-2 689 418	
A	--- DE-A-44 21 686 (J.C.FERRONI ET AL) * le document en entier *	1-13
A	--- EP-A-0 087 993 (PARFUMS CHRISTIAN DIOR) * page 10, ligne 11-19; revendications *	1-13
A	--- EP-A-0 489 207 (UNITED BISCUITS) * revendications *	1-13

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		A23P A23L
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
4 Avril 1996		Van Moer, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 01.02 (P04C13)

